

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of )  
LANG et al. ) Art Unit:  
 )  
 )  
Serial No. Unassigned ) Examiner:  
 )  
Filed: Unassigned )  
 )  
For: ISOLATION OF HIGH-PURITY TRIETHYLENEDIAMINE (TEDA) BY DISTILLATION

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner for Patents  
and Trademarks  
Arlington, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 103 19 159.3

Filed : April 29, 2003

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF



Herbert B. Keil  
Reg. No. 18,967

1350 Connecticut Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-0100

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 19 159.3  
**Anmeldetag:** 29. April 2003  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67056 Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur destillativen Gewinnung  
von hochreinem Triethylendiamin (TEDA)  
**IPC:** C 07 D 487/08

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Januar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Klostermeyer**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur destillativen Reinigung von Triethylendiamin (TEDA), dadurch gekennzeichnet, dass man die Auftrennung in einer Trennwandkolonne durchführt.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Trennwandkolonne einsetzt, deren innenliegendes Trennblech nach unten bis in den Sumpf geführt wird, sodass im unteren Kolonnenbereich getrennte Räume ausgebildet werden.  
10
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Flüssigkeitsrücklaufverhältnis am oberen Ende der Trennwand auf den Zulauf bzw. Entnahmeteil der Kolonne im Verhältnis von 1 zu 1 bis 1 zu 5 regelt.  
15
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verweilzeit im Sumpfverdampfer auf 1 bis 15 Minuten begrenzt.  
20
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Trennwandkolonne bei einem Kopfdruck von etwa 0,5 bis 5 bar betreibt.  
25
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zulaufstelle für das Roh-TEDA zwischen dem fünften und dreißigsten theoretischen Boden und die Seitenentnahme für das Rein-TEDA zwischen dem zweiten und zwanzigsten theoretischen Boden positioniert.  
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Trennwand in der Kolonne mittig zwischen dem Kolonnensumpf und dem dreißigsten Boden anordnet.

## Verfahren zur destillativen Gewinnung von hochreinem Triethylendiamin (TEDA)

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur destillativen Gewinnung von Triethylendiamin (= TEDA = DABCO® = 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan) und Lösungen hiervon.

10 TEDA, das unter Normalbedingungen ein Feststoff ist, ist ein bedeutender Katalysator für die Herstellung von Polyurethanschäumen.

15 Für diese und andere Einsatzgebiete ist ein reines, möglichst geruchsloses und rein-weißes TEDA mit einer möglichst geringen Verfärbung, z.B. mit einer möglichst kleinen APHA-Farbzahl (DIN-ISO 6271), das diese Eigenschaften auch über längere Lagerzeiten (von z.B. 6, 12 oder mehr Monaten) beibehält, erwünscht.

20 Zur Herstellung und Reinigung von TEDA sind verschiedene Verfahren bekannt. In der DE-A 19962455 wird ein Verfahren zur Herstellung von TEDA beschrieben, bei welchem TEDA verdampft wird und das dampfförmige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel eingeleitet wird.

In der DE-A 10100949 wird ein Verfahren zur Herstellung von TEDA offenbart, bei welchem u.a. das Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel spezielle Eigenschaften aufweist.

25 In der DE-A 19933850 wird ein Verfahren zur Reinigung von TEDA beschrieben, bei welchem man das TEDA nach einer fraktionierenden Destillation in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet.

30 Bei der großtechnischen Herstellung wird TEDA aus Roh-TEDA üblicherweise in diskontinuierlich betriebenen Destillationseinrichtungen oder in zwei oder mehreren kontinuierlich betriebenen Destillationseinrichtungen aufgearbeitet. Dies wird beispielsweise in der DE-A 19933850 (Seite 3, Zeilen 30 bis 43) beschrieben.

35 Die nach der Vorabtrennung der Leicht- und Schwersieder noch enthaltenen Nebenkomponenten werden bei der konventionellen Destillation in der Reindestillation zum Teil jedoch zersetzt und können zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten führen, wodurch die Produktqualität des TEDA verschlechtert werden kann. Somit ist – um den üblichen hohen Anforderungen bei der Produktqualität hinsichtlich Parametern wie Farbe, Farbstabilität, Geruch und Produktreinheit – ein großer verfahrenstechnischer Aufwand nötig, um den geschilderten Nachteilen zu begegnen.

Es stellte sich somit die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Roh-TEDA zu finden, welches die Gewinnung von hochreinem TEDA in hoher Qualität in verfahrenstechnisch einfacher und kostengünstiger Art und Weise ermöglicht.

5

Demgemäß wurde ein Verfahren zur destillativen Reinigung von Triethylendiamin (TEDA) gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Auftrennung in einer Trennwandkolonne durchführt.

10

Trennwandkolonnen sind allgemein bekannte Destillationskolonnen und in der Literatur umfangreich beschrieben. Sie weisen senkrechte Trennwände auf, die in Teilbereichen eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen verhindern. Meist besteht die Trennwand aus einem ebenen Blech und sie unterteilt die Kolonne in Längsrichtung in deren mittlerem Bereich in einen Zulaufteil und einen Entnahmeteil. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das aufzutrennende Gemisch, das Roh-TEDA, dem Zulaufteil der Trennwandkolonne zugeführt und das Produkt, das Rein-TEDA wird aus dem Entnahmeteil flüssig oder dampfförmig abgezogen.

15

Der Einsatz einer Trennwandkolonne wäre bei dem vorliegenden Stoffsystem vom Fachmann nicht in Betracht gezogen worden, da – wie bereits vorstehend erläutert – aufgrund von stofflichen Zersetzungsprozessen unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden, welche die Produktqualität verschlechtern können. Daher wurde bei diesem Stoffsystem wegen der allgemein geforderten, hohen Qualität an TEDA nur eine zweistufige Destillation als aussichtsreich eingeschätzt. Im Fall einer Trennwandkolonne wären in dieser Hinsicht verstärkte Nachteile zu erwarten gewesen. Es stellte sich jedoch heraus, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren hochreines TEDA in verfahrenstechnisch einfacher und wirtschaftlicher Weise gewonnen werden kann.

25

Generell ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereichs und/oder eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs, eines Zulaufteils und eines Entnahmeteils angeordnet. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Trennwand nach unten bis in den Sumpf der Kolonne geführt, sodass nur im oberen Bereich der Kolonne ein gemeinsamer Bereich ausgebildet wird. Hierdurch wird vorteilhafterweise erreicht, dass durch Zersetzung der Schwersieder oder Nebenkomponenten entstehende Leichtsieder nur in dem unteren Kolonnenteil nach oben geführt werden, welcher dem Kolonnenzulauf zugeordnet ist. Hierdurch wird ein unerwünschter Austrag dieser Leichtsieder über den Seitenabzug vermieden.

30

Das Verfahren wird in der Regel kontinuierlich durchgeführt.

Die Trennwandkolonne ist bevorzugt mit zwei Sumpfverdampfern und einem Kondensator am Kolonnenkopf ausgestattet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in vorteilhafter Weise die Verweilzeit im

5 Sumpfverdampfer und dem zugehörigen Rohrleitungssystem auf 1 bis 15 Minuten, bevorzugt 1 bis 5 Minuten, begrenzt. Dadurch wird trotz Zersetzung der Schwersieder sowie der Nebenkomponenten die geforderte TEDA-Qualität im Entnahmeteil erreicht.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird das Flüssigkeitsrücklaufverhältnis am

10 oberen Ende der Trennwand auf den Zulauf- bzw. Entnahmeteil der Kolonne im Verhältnis von 1:1 bis 5, bevorzugt im Verhältnis von 1 : 1,4 bis 2 geregelt. Dies erfolgt bevorzugt in der Weise, dass die Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand gesammelt und über eine Regelungs- oder Stellvorrichtung im genannten Verhältnis auf den Zulauf- bzw. Entnahmeteil der Kolonne aufgegeben wird. Dadurch wird ein niedrigerer

15 Energieverbrauch gewährleistet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einem Druck im Kolonnenkopf von 0,5 bis 5 bar, bevorzugt 0,5 bis 1,5 bar, durchgeführt.

20 Bevorzugt ist im oberen gemeinsamen Kolonnenbereich eine Temperaturregelung vorgesehen, mit einer Messstelle unterhalb des obersten theoretischen Bodens, bevorzugt im dritten theoretischen Boden von oben gezählt, die als Stellgröße den Destillatstrom, das Rücklaufverhältnis oder bevorzugt die Rücklaufmenge, nutzt. Dadurch wird ein stabiler Betrieb der Kolonne gewährleistet mit der Folge einer weiteren Verbesserung

25 der erzielbaren Produktreinheit.

In einer weiteren Verfahrensvariante ist zusätzlich oder alternativ eine Temperaturregelung im unteren Kolonnenbereich des Zulaufteils vorgesehen mit einer Messstelle

30 oberhalb des untersten theoretischen Bodens, bevorzugt auf dem zweiten theoretischen Boden von unten gezählt, die als Stellgröße die Sumpfentnahmemenge nutzt. Durch diese zusätzliche Maßnahme wird eine weitere Verbesserung des stabilen Kolonnenbetriebs erreicht.

35 Darüber hinaus kann zusätzlich oder alternativ eine Standregelung am Kolonnensumpf im Zulauf- und/oder im Entnahmeteil vorgesehen werden, die als Stellgröße die Seitenentnahmemenge nutzt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Trennwandkolonne weist eine Anzahl von theoretischen Böden von etwa 20 bis 70, bevorzugt von 30 bis 50 auf.

Bevorzugt ist die Zulaufstelle für das Roh-TEDA auf einem theoretischen Boden zwischen dem 5 bis 30., bevorzugt zwischen dem 10 bis 20. theoretischen Boden angeordnet.

5 Die Seitenentnahmestelle für das Rein-TEDA erfolgt zwischen dem 2 bis 20., bevorzugt zwischen dem 3 bis 20. theoretischen Boden.

Die Trennwand ist in der Kolonne bevorzugt zwischen dem Kolonnensumpf und dem 10. theoretischen Boden von unten gezählt, besonders bevorzugt zwischen dem Kolonnensumpf bis 20. theoretischen Boden angeordnet. Hierbei ist die Trennwand in einer bevorzugten Ausführungsform mittig angeordnet.

Bezüglich der trennwirksamen Einbauten gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen; bevorzugt sind geordnete Packungen oder Böden vorgesehen.

15

Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Abbildung und eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Die Abbildung zeigt eine Trennwandkolonne (1) mit einer Trennwand (10), welche die 20 Trennwandkolonne in einen gemeinsamen oberen Kolonnenbereich (11), einen Zulaufteil (12), (14), mit Verstärkungsteil (12) und Abtriebsteil (14) einen Entnahmeteil (13), (15) mit einem Abtriebsteil (15) und einem Verstärkungsteil (13) unterteilt. Das Roh- 25 TEDA tritt über die Zulaufleitung (2) zwischen den Kolonenteilen 12 und 14 in die Trennwandkolonne ein. Das Rein-TEDA wird über den Seitenabzug (3) zwischen den Kolonenteilen 13 und 15, bevorzugt in dampfförmiger Form entnommen. Der am Kolonnenkopf anfallende Brüdenstrom wird über Leitung (16) im Kondensator (9) der gegebenenfalls durch einen Nachkühler ergänzt wird, teilweise kondensiert und in den Rücklaufstrom (17) sowie den Destillatstrom (4) aufgeteilt. Der nicht kondensierte Anteil aus dem Kondensator (9) enthält die leichtsiedenden Verunreinigungen und wird 30 dampfförmig über Leitung (22) abgezogen. Am unteren Kolonnenende des Zulauf- und des Entnahmeteils wird die Flüssigkeit über die Leitungen (18), (20) in den Verdampfern (7), (8) teilweise verdampft und über die Rohrleitungen (19), (21) in die Kolonne zurückgeführt. Mittels Leitungen (5), (6) werden schwiersiedende Verunreinigungen 35 abgezogen. Die Verdampfer (7), (8) können als Naturumlaufverdampfer oder als Zwangsumlaufverdampfer ausgebildet sein, im letzteren Fall sind zusätzlich Umlaupumpen für die Flüssigkeitsströme erforderlich. Besonders vorteilhaft hinsichtlich der Vermeidung von unerwünschten Zersetzungprodukten ist es, anstelle von Zwangsumlaufverdampfern Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer einzusetzen, da mit dieser Bauart die kürzeren Verweilzeiten möglich sind. Zur Verringerung der Verweil- 40 zeiten der Flüssigkeit im Verdampfersystem ist es günstig, die Standhaltung nicht in

der unteren Kolonnenhaube, sondern in den Zulaufleitungen der Flüssigkeit (18), (20) anzuordnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine verfahrenstechnisch einfache, wirtschaftliche und effiziente Gewinnung reinem Triethylendiamin (TEDA) und Lösungen hiervon. Dabei werden Produkte (TEDA) von hoher Qualität bezüglich Farbe, Farbstabilität, Geruch und Reinheit hergestellt.

#### Beispiel

Ein Roh-TEDA-Strom von 280 kg/h mit einer Temperatur von 167°C wurde flüssig auf dem 8. theoretischen Boden einer Trennwandkolonne 1 mit insgesamt 30 theoretischen Böden eingespeist. Das Roh-TEDA wies folgende Zusammensetzung auf:

15	Wasser:	0,1 Gew.-%
	Leichtsieder	1,4 Gew.-%
	Piperazin:	34,0 Gew.-%
	Ethylpiperazin:	0,9 Gew.-%
	TEDA:	58,2 Gew.-%
20	Aminoethylpiperazin:	2,0 Gew.-%
	Rückstand:	3,4 Gew.-%

Die Trennwand 10 erstreckte sich vom Kolonnensumpf bis zum 20. theoretischen Boden. Die Seitenentnahme 3 erfolgte auf dem 3. theoretischen Boden. Der Betrieb der Kolonne erfolgte bei einem Kopfdruck von 1,2 bar und einem Sumpfdruck von 1,3 bar. Am Kopf der Kolonne wurde bei einer Temperatur von 154°C kondensiert. Aus dem Kondensator 9 wurde ein dampfförmiger leichtsiederhaltiger Strom 22 von 4 kg/h abgezogen. Aus dem kondensierten Strom wurde ein Teilstrom 4 von 100 kg/h abgezogen. Die hochsiedenden Verunreinigungen 5, 6 wurden am Kolonnensumpf in einem Mengenstrom von 19 kg/h bei einer Temperatur von 230 bzw. 180°C entnommen. Am Seitenabzug 3 wurde das Wertprodukt TEDA bei einer Temperatur von 181°C dampfförmig in einer Menge von 157 kg/h mit einem Gehalt von 99,9 Gew.-% erhalten. Das Aufteilungsverhältnis für die Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 betrug 1 : 1,5 zwischen Zulauf- und Entnahmeteil.

35 Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Destillation von Roh-TEDA zu Rein-TEDA unter Einhaltung der geforderten Spezifikation mit einer Investitionskosteneinsparung von 20 % gegenüber dem herkömmlichen zweistufigen Destillationsverfahren durchgeführt werden.

**Verfahren zur destillativen Gewinnung von hochreinem Triethylendiamin (TEDA)**

**Zusammenfassung**

5 **Verfahren zur destillativen Reinigung von Triethylendiamin (TEDA), wobei man die Auftrennung in einer Trennwandkolonne durchführt**

